

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000206

International filing date: 12 January 2005 (12.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-022563
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

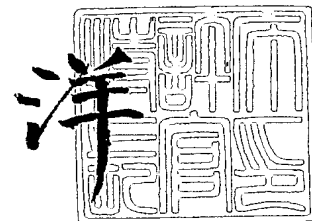
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 2 5 6 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 2 5 6 3]

出 願 人 名古屋油化株式会社
Applicant(s):

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 3 月 3 日

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2004-012
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B29D 9/00
B32B 27/08
B32B 27/42 101

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県東海市南柴田町ホの割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社
社内
【氏名】 小川 正則

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県東海市南柴田町ホの割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社
社内
【氏名】 渡辺 剛

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県東海市南柴田町ホの割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社
社内
【氏名】 小西 学

【特許出願人】
【識別番号】 000243892
【氏名又は名称】 名古屋油化株式会社

【代理人】
【識別番号】 100075476
【弁理士】
【氏名又は名称】 宇佐見 忠男

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010803
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9000523

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

熱可塑性樹脂シートの両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施したことを特徴とする耐熱性シート。

【請求項 2】

該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される請求項 1 に記載の耐熱性シート。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐熱性シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装用シート、自動車用内装材、建材等に使用される熱可塑性樹脂シートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂からなるシートは包装用シートとして使用されている。例えば、自動車やバイクのマフラーを搬送する際、該マフラーを保護するためにポリエステルシートを被覆している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記シートは例え短時間であっても、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高温条件で使用するに該シートは溶融してしまい、包装用シートとして機能を果たすことができないという問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、上記課題を解決するための手段として、熱可塑性樹脂シートの両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施した耐熱性シートを提供するものである。該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される。

【発明の効果】

【0005】

本発明の耐熱性シートは、熱可塑性樹脂シートの熱変形温度よりも数十度高い温度条件で成形しても熱可塑性樹脂シートが溶融することなく、所定形状に成形することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

〔熱可塑性樹脂シート〕

本発明の熱可塑性樹脂シートに使用される熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）、ポリアリレート（PAR）、ポリエチレン（PE）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリアセタール（POM）等がある。また上記熱可塑性樹脂のポリマーブレンド、ポリマーアロイが本発明の熱可塑性樹脂シートとして使用されても良い。

【0007】

本発明で使用する熱可塑性樹脂シートの厚みは、0.01mm～1mm、好ましくは0.02mm～0.5mmである。なお本発明の熱可塑性樹脂シートには、厚みが0.2mm以下であるシートも含まれるものとする。

熱可塑性樹脂シートの厚みが1mmよりも厚くなると、該シートの表面にフェノール系樹脂被膜を形成しても、該シートに耐熱性を付与出来ない。また該熱可塑性樹脂シートの厚みが0.01mmよりも薄くなると、得られる耐熱性シートの強度が不十分となる。

【0008】

本発明の熱可塑性樹脂シートは、カレンダー法、押出法（Tダイ法）、プレス法等の常法により製造することが出来る。

【0009】

なお本発明の熱可塑性樹脂シートとして、上記方法により得られるシート以外に、熱可塑性樹脂からなる不織布、編織物からなるシートを使用してもよい。

【0010】

本発明の熱可塑性樹脂シートの両面または片面にはフェノール系樹脂被膜が形成されるが、該被膜と熱可塑性樹脂シートとの接着性を向上させるために、該熱可塑性樹脂シートの表面（両面または片面）に、プライマー処理、火炎処理、硫酸処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等の表面処理を施しても良い。

【0011】

〔フェノール系樹脂被膜〕

本発明のフェノール系樹脂被膜に使用されるフェノール系樹脂は、主としてフェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との縮合物からなる。

【0012】

（フェノール系化合物）

本発明のフェノール系樹脂に使用されるフェノール系化合物としては、一価フェノールであってもよいし、多価フェノールであってもよいし、一価フェノールと多価フェノールとの混合物であってもよいが、一価フェノールのみを使用した場合、硬化時および硬化後にホルムアルデヒドが放出され易いため、好ましくは多価フェノールまたは一価フェノールと多価フェノールとの混合物を使用する。

【0013】

（一価フェノール）

上記一価フェノールとしては、フェノールや、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、キシレノール、3, 5-キシレノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール、*o*-フルオロフェノール、*m*-フルオロフェノール、*p*-フルオロフェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-ブromoフェノール、*m*-ブromoフェノール、*p*-ブromoフェノール、*o*-ヨードフェノール、*m*-ヨードフェノール、*p*-ヨードフェノール、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール等の一価フェノール置換体、ナフトール等の多環式一価フェノールなどが挙げられ、これら一価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することができる。

【0014】

（多価フェノール）

上記多価フェノールとしては、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノン、アルキルヒドロキノン、フロログルシン、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタリン等が挙げられ、これら多価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することができる。多価フェノールのうち好ましいものは、レゾルシンまたはアルキルレゾルシンであり、特に好ましいものはレゾルシンよりもアルデヒドとの反応速度が速いアルキルレゾルシンである。

【0015】

アルキルレゾルシンとしては、例えば5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-プロピルレゾルシン、5-*n*-ブチルレゾルシン、4, 5-ジメチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン、4, 5-ジエチルレゾルシン、2, 5-ジエチルレゾルシン、4, 5-ジプロピルレゾルシン、2, 5-ジプロピルレゾルシン、4-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-プロピルレゾルシン、2, 4, 5-トリメチルレゾルシン、2, 4, 5-トリエチルレゾルシン等がある。

。エストニア産オイルシェールの乾留によって得られる多価フェノール混合物は安価であり、かつ5-メチルレゾルシンのほか反応性の高い各種アルキルレゾルシンを多量に含むので、本発明において特に好ましい多価フェノール原料である。

【0016】

本発明では上記フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体（ア

ルデヒド類)が縮合せしめられるが、上記アルデヒド供与体とは分解するとアルデヒドを生成供与する化合物またはそれらの混合物を意味する。このようなアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキザール、 α -ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、 α -トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が例示され、アルデヒド供与体としては例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラオキシメチレン等が例示される。

【0017】

(フェノール系樹脂の製造)

上記フェノール系樹脂(初期縮合物)は常法により製造することができ、具体的には、(a)一価フェノールおよび/または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させる方法、(b)一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および/または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび/または多価フェノールとを縮合させる方法、(c)一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび/または多価フェノールとを縮合させる方法、(d)一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法、(e)一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および/または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法等により製造することができる。

【0018】

本発明において、望ましいフェノール系樹脂は、フェノール-アルキルレゾルシン縮合物である。上記フェノール-アルキルレゾルシン縮合物は、その初期縮合物の水溶液の安定性が良く、かつフェノールのみからなる縮合物(初期縮合物)に比較して、常温で長期間保存することが出来るという利点がある。

上記フェノール-アルキルレゾルシン縮合物の望ましい製造方法は、まずフェノールとアルデヒドとを反応させてフェノール系樹脂初期縮合物を製造し、次いで該フェノール系樹脂初期縮合物にアルキルレゾルシンを添加し、所望なればアルデヒドを添加して反応せしめる方法である。

【0019】

上記した水溶性であるフェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するために、該初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化することが望ましい。

【0020】

(スルホメチル化剤)

水溶性フェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するために使用できるスルホメチル化剤としては、例えば、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸と、アルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンもしくは第四級アンモニウムとを反応させて得られる水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるアルデヒド付加物が例示される。

該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキザール、 α -ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、 α -トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒドと、上記水溶性亜硫酸塩とが付加反応したものであり、例えばホルムアルデヒドと亜硫酸塩からなるアルデヒド付加物は、ヒドロキシメタンスルホン酸塩である。

【0021】

(スルフィメチル化剤)

水溶性フェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するために使用できるスルフィアルキル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート(ロンガリット)、ペ

ンズアルデヒドナトリウムスルホキシレート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシレート類、ナトリウムヒドロサルファイト、マグネシウムヒドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のヒドロサルファイト（亜ジチオン酸塩）類、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等のヒドロキシアルカンスルフィン酸塩等が例示される。

【0022】

上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する場合、該初期縮合物に任意の段階でスルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤を添加して、フェノール系化合物および／または初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する。

スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後のいずれの段階で行ってもよい。

【0023】

（第三成分）

上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルト燐酸、ホウ酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸等の無機または有機酸、蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水物、フタル酸無水物等の酸無水物、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、イミドスルホン酸アンモニウム等のアンモニウム塩、モノクロル酢酸またはそのナトリウム塩、 α 、 α' -ジクロロヒドリン等の有機ハロゲン化物、トリエタノールアミン塩酸塩、塩酸アニリン等のアミン類の塩酸塩、サルチル酸尿素アダクト、ステアリン酸尿素アダクト、ヘプタン酸尿素アダクト等の尿素アダクト、N-トリメチルタウリン、塩化亜鉛、塩化第2鉄等の酸性物質、アンモニア、アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、石灰等のアルカリ土類金属の酸化物、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のアルカリ金属の弱酸塩類等のアルカリ性物質を触媒またはpH調整剤として混合してもよい。

【0024】

更に本発明では、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チオメラミン、ジシアンジアミン、グアニジン、グアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、2,6-ジアミノ-1,3-ジアミンのアミノ系樹脂単量体および／または該アミノ系樹脂単量体からなる初期縮合物を添加してフェノール系化合物および／またはフェノール系樹脂初期縮合物と共縮合せしめてもよい。

【0025】

なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物に、更に、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体、あるいはアルキロール化トリアゾン誘導体等の硬化剤を添加混合してもよい。上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール樹脂の初期縮合物（初期共縮合物）の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものが使用され、アルキロール化トリアゾン誘導体は尿素系化合物と、アミン類と、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応によって得られる。アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用される上記尿素系化合物として、尿素、チオ尿素、メチル尿素等のアルキル尿素、メチルチオ尿素等のアルキルチオ尿素、フェニル尿素、ナフチル尿素、ハロゲン化フェニル尿素、ニトロ化アルキル尿素等の単独または二種以上の混合物が例示される。特に望ましい尿素系化合物は尿素またはチオ尿素である。またアミン類としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン、ベンジルアミン、フルフリルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類のほか更にアンモニアが例示され、これらは単独でまたは二種以上の混合物として

使用される。上記アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体はフェノール樹脂の初期縮合物の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものである。

上記アルキロール化トリアゾン誘導体の合成には、通常、尿素系化合物 1 モルに対してアミン類および／またはアンモニアは 0.1～1.2 モル、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体は 1.5～4.0 モルの割合で反応させる。上記反応の際、これらの添加順序は任意であるが、好ましい反応方法としては、まずアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体の所要量を反応器に投入し、通常 60℃ 以下の温度に保ちながらアミン類および／またはアンモニアの所要量を徐々に添加し、更に所要量の尿素系化合物を添加し、80～90℃ で 2～3 時間攪拌加熱して反応せしめる方法がある。アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては通常 37% ホルマリンが用いられるが、反応生成物の濃度をあげるためにその一部をパラホルムアルデヒドに置き換えても良い。またヘキサメチレンテトラミンを用いると、より高い固形分の反応生成物が得られる。尿素系化合物と、アミン類および／またはアンモニアと、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応は通常水溶液で行われるが、水の一部または全部に代えてメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類の単独または二種以上の混合物が使用されても差し支えないし、またアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の水可溶性有機溶剤の単独または二種以上の混合物が添加使用できる。上記硬化剤の添加量はアルデヒドおよびアルデヒド供与体の場合は本発明のフェノール樹脂の初期縮合物（初期共縮合物）100 質量部に対して 10～100 質量部、アルキロール化トリアゾン誘導体の場合は上記フェノール樹脂の初期縮合物（初期共縮合物）100 質量部に対して 10～500 質量部である。

【0026】

本発明のフェノール系樹脂初期縮合物は、通常、水溶液として調製されるが、所望により、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、トリメチルニルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、アビエチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メチルオキシド、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ショウノウ等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の上記グリコール類のエステル類やその誘導体、1,4-ジオキサン等のエーテル類、ジエチルセロルブ、ジエチルカルビトール、エチラクトエート、イソプロピラクトエート、ジグリコールジアセテート、ジメチルホルムアミド等の水溶性有機溶剤を使用してもよい。

【0027】

また本発明のフェノール系樹脂初期縮合物水溶液には、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、珪藻土

、ドロマイト、石膏、タルク、クレー、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、鉄粉、アルミニウム粉、ガラス粉、石粉、合成樹脂粉末、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉、木粉、小麦粉、クルミ粉、デン粉、ヤシガラ粉、米粉等の充填剤；界面活性剤；ステアリン酸、パルチミン酸等の高級脂肪酸、パルチミンアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類；脂肪酸アミド類；カルナバワックス等の天然ワックス類、合成ワックス類；顔料、染料、難燃剤、防炎剤、防虫剤、防腐剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、界面活性剤、発泡剤、撥水剤、撥油剤等が添加されても良い。

【0028】

上記フェノール系樹脂初期縮合物水溶液は上記熱可塑性樹脂シート上に塗布され、加熱乾燥される。該水溶液の塗布方法は、ロールコーター法、ナイフコーター法、ディッピング法、スプレー法等の公知の塗布方法が適用される。塗布された該初期縮合物はC-状態になるまで加熱される。なお熱可塑性樹脂シートの両面にフェノール系樹脂被膜を形成する場合、一度に該シートの両面に該初期縮合物を塗布し、加熱乾燥して被膜を形成してもよく、また片面に該水溶液を塗布し乾燥して被膜を片面に形成後、他方の面に該水溶液を塗布し乾燥して被膜を形成してもよい。

上記フェノール系樹脂初期縮合物水溶液の塗布量は片面当り、 $5\text{ g/m}^2 \sim 100\text{ g/m}^2$ の範囲であることが望ましい。該塗布量が 5 g/m^2 よりも少ないと得られるシートに耐熱性を付与することが出来ない。一方、該塗布量が 100 g/m^2 を超えると耐熱性シートの成形性が悪くなる。

【0029】

上記のように、熱可塑性樹脂シートの表面にフェノール系樹脂被膜を形成することにより、本発明の耐熱性シートを得ることが出来る。本発明の耐熱性シートは、熱可塑性樹脂の熱変形温度よりも数十度高い温度条件であっても溶融しない。

【0030】

以下、本発明を実施例によって説明する。なお本発明は以下に示される実施例のみに限定されるものではない。

【0031】

〔実施例1〕

レゾール型スルホメチル化フェノール-アルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物（50質量%固形分）40質量部に、ポリビニルアルコール（10質量%固形分）60質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、それぞれポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンエーテル（スチレン-ポリアミド変性ポリフェニレンエーテル、m-PPE）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアミド（PA）、ポリアリレート（PAR）からなる熱可塑性樹脂シート（厚さ：0.05mm）の片面、および両面に該初期縮合物溶液を塗布（片面当り、固形分として 14 g/m^2 ）した。塗布された初期縮合物を 140°C で10分間乾燥し、初期縮合物をC-状態にして、片面および両面にフェノール系樹脂被膜を形成した耐熱性シートを得た。

得られたこれらの耐熱性シートを $10 \times 10\text{ cm}$ の大きさに切り取り、恒温器中で30分間放置し、1%以上収縮、変形した温度を測定した。その測定結果は表1に示した。

【0032】

上記実施例1の比較例として、それぞれの熱可塑性樹脂からなるシートのみを用いて、上記実施例1と同様の測定を行った。結果は表1に示した。

【0033】

【表 1】

熱可塑性樹脂シート	実施例 1		比較例 1 (℃)
	片面塗布 (℃)	両面塗布 (℃)	
PET	259	274	240
PC	159	167	145
変性PPE	232	243	225
PBT	224	235	210
PA	227	237	215
PAR	183	195	175

【0034】

上記実施例 1 で得られた耐熱性シートは、フェノール系樹脂被膜を片面および両面に形成した何れの場合も、比較例 1 の熱可塑性樹脂シートよりも耐熱性を有することがわかった。

【0035】

〔実施例 2〕

スルフィメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（5 質量%固形分）50 質量部に、ポリビニルアルコール（8 質量%固形分）30 質量部、澱粉（40 質量%固形分）15 質量部、および硬化剤として粉末パラホルムアルデヒド 5 質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、それぞれポリスチレン（PS）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）、ポリアセタール（POM）からなる熱可塑性樹脂シート（厚さ：6 mm）の片面、および両面に該初期縮合物溶液を塗布（片面当り、固形分として 14 g/m^2 ）した。25℃～35℃の条件で 24 時間放置し、該フェノール系樹脂を C-状態まで硬化して、片面および両面にフェノール系樹脂被膜を形成した耐熱性シートを得た。

得られた耐熱性シートを上記実施例 1 と同様の方法によって耐熱性の試験を行った。結果は表 2 に示した。

【0036】

〔比較例 2〕

上記実施例 2 の比較例として、それぞれの熱可塑性樹脂からなるシートのみを用いて、上記実施例 2 と同様の測定を行った。結果は表 2 に示した。

【0037】

【表 2】

熱可塑性樹脂シート	実施例 2		比較例 2 (℃)
	片面塗布 (℃)	両面塗布 (℃)	
PS	94	101	83
PP	125	136	117
PE	117	128	109
ABS	92	108	87
POM	147	159	136

【0038】

上記実施例 2 で得られた耐熱性シートは、フェノール系樹脂被膜を片面および両面に形成した何れの場合も、比較例 1 の熱可塑性樹脂シートよりも耐熱性を有することがわかった。

【0039】

〔実施例 3〕

レゾール型スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50 質量% 固形分）70 質量部に、水を 30 質量部添加混合したフェノール系樹脂溶液を、ポリエステル繊維からなりスパンボンド法により作成された目付量：40 g/m² の不織布の片面に、ポリエチレンをラミネートした基材（厚さ：0.4 mm）に対し、該基材に初期縮合物を固形分として 30 質量% の含浸量になるように含浸せしめ、160℃で 5 分間熱処理し、該フェノール系樹脂を C-状態まで硬化させて、耐熱性シートを得た。

得られた耐熱性シートで、自動車用マフラーの表面を覆った。なお該耐熱性シートのポリエステル繊維側がマフラーと接触するように覆った。このように本発明の耐熱性シートで覆われたマフラーは、運搬時に雨やホコリ等の汚れの付着を防止することができた。

この耐熱性シートを被覆した状態のマフラーを装着した自動車のエンジンの調整を行った。調整の為にエンジンを約 10 分間始動させたが、耐熱性シートには何ら異常は見られなかった。なおエンジン始動時のマフラーの表面温度は 260℃であった。

【0040】

〔比較例 3〕

上記基材をそのまま使用したこと以外は実施例 3 と同様にして、該基材でマフラーを保護してエンジンを始動させた。エンジン始動後、1 分後、基材は収縮、溶融してしまい、該基材の一部がマフラーから脱落したり、融着してしまった。

【0041】

〔実施例 4〕

スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50 質量% 固形分）65 質量部に、ポリビニルアルコール（10 質量% 固形分）23 質量部、澱粉（20 質量% 固形分）10 質量部、メチルアルコール 1 質量部、フェノール系老化防止剤 0.5 質量部、非イオン系界面活性剤系消泡剤 0.5 質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、PET シートの両面に、該初期縮合物を固形分として 40 g/m²（片面当り）の割合で塗布した後、150℃で 7 分間熱処理し、該フェノール系樹脂を C-状態まで硬化させて、耐熱性シートを得た。

該フェノール系樹脂被膜が形成された耐熱性シートを 10×10 cm の大きさに切り取り、切り取られた耐熱性シートを、恒温器中で 230℃の温度条件で 3 日および 7 日間放置し、その後の状態を調べた。調べた結果は表 3 に示した。

【0042】

〔比較例4〕

PETシートをそのまま使用すること以外は、上記実施例4と同様にして放置後の状態の調査を行った。結果は表3に示した。

【0043】

【表3】

試料	放置日数（230℃条件下）	
	3 日	7 日
実施例4	反り、収縮等の異常無し	反り、収縮等の異常無し
比較例4	僅かに収縮が見られた	表面にクラックが入り割れが発生した

【0044】

上記実施例4および比較例4の結果より、熱可塑性樹脂シートの熱変形温度付近の温度条件下で使用した場合であっても、本発明の耐熱性シートには異常は見られないことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の耐熱性シートは、包装用シートや自動車用内装材、建材等として使用することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、耐熱性に優れるシートを提供するものである。

【解決手段】 本発明の耐熱性シートは、両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施すことによって得られる。該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される。

特願 2 0 0 4 - 0 2 2 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 3 8 9 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県東海市南柴田町ホの割 2 1 3 番地の 5

氏 名

名古屋油化株式会社